

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-59013

(P 2001-59013 A)

(43) 公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51) Int.CI.⁷

C08G 59/14

59/30

59/50

識別記号

F I

C08G 59/14

テーマコード (参考)

59/30

59/50

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-55859 (P 2000-55859)

(22) 出願日 平成12年3月1日(2000.3.1)

(31) 優先権主張番号 特願平11-170411

(32) 優先日 平成11年6月17日(1999.6.17)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 合田 秀樹

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化
学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 東野 哲二

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化
学工業株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れた硬化物になりうるエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)および加水分解性アルコキシシラン(2)を脱アルコール反応させて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、ならびにエポキシ樹脂用硬化剤(B)を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

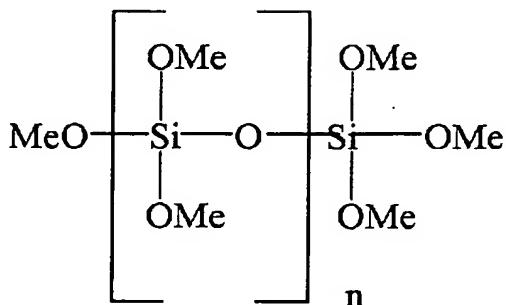
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)および加水分解性アルコキシシラン(2)を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、ならびにエポキシ樹脂用硬化剤(B)を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 加水分解性アルコキシシラン(2)が、一般式(a)：

【化1】



(式中、Meはメチル基を示し、nは0以上の整数であり、nの平均繰り返し単位数は1~7である)で表されるポリ(テトラメトキシシラン)である請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)と、加水分解性アルコキシシラン(2)の使用割合が、加水分解性アルコキシシラン(2)のシリカ換算重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量(重量比)が、0.01~3である請求項1、2または3記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂用硬化剤(B)がポリアミン系硬化剤である請求項1~4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エポキシ樹脂組成物の製造方法に関する。本発明のエポキシ樹脂組成物は、IC封止材、エポキシ樹脂系積層板、塗料、接着剤、電気・電子材料のコーティング剤等のさまざまな用途に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来より、エポキシ樹脂は一般に硬化剤と組み合わせてエポキシ樹脂組成物として使用されており、電気・電子材料関係の分野においても、該組成物が貢献してきた。しかしながら、近年の電気・電子材料分野の発展に伴い、エポキシ樹脂硬化物にも高度の性能が要求されるようになっており、特に耐熱性の向上が望まれている。

【0003】 エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させる

方法としては、たとえば、エポキシ樹脂および硬化剤に加え、ガラス繊維、ガラス粒子、マイカ等のフィラーを混合する方法が行われている。しかし、この方法でも十分な耐熱性は得られない。また、この方法ではエポキシ樹脂硬化物の透明性が失われ、しかもフィラーと樹脂との界面の接着性が劣るため、伸長率等の機械的特性も不十分である。

【0004】 また、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させる方法としては、エポキシ樹脂と金属酸化物の複合

体を用いる方法が提案されている(特開平8-100107号公報)。当該複合体は、エポキシ樹脂を部分的に硬化させた溶液に、金属アルコキシドを加えて均質ソル溶液とした後、金属アルコキシドを重縮合することにより得られる。しかし、かかる複合体から得られる硬化物は、単なるエポキシ樹脂の硬化物に比して、ある程度耐熱性は向上するものの、複合体中の水や硬化時に生じる水、アルコールに起因して、硬化物中にボイド(気泡)が発生する。また、耐熱性を一層向上させる目的で金属アルコキシド量を増やすと、ソルゲル硬化により生成するシリカが凝集して得られる硬化物の透明性が失われて白化するうえ、多量の金属アルコキシドをソル化するために多量の水が必要となり、その結果として硬化物のそり、クラック等を招く。

【0005】 また、エポキシ樹脂にシリコーン化合物を反応させたシラン変性エポキシ樹脂を、フェノールノボラック樹脂(硬化剤)と組み合わせた組成物の硬化物も提案されている(特開平3-201466号公報)。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAおよびメトキシ基含有シリコーン中間体

30 を反応させたシラン変性エポキシ樹脂を、フェノールノボラック樹脂(硬化剤)と組み合わせたシリコーン変性エポキシ樹脂を含有する組成物やその硬化物も提案されている(特願昭61-272243号公報、特願昭61-272244号公報など)。しかし、かかるシラン変性エポキシ樹脂の硬化物やシリコーン変性エポキシ樹脂の硬化物は、シリコーン化合物やメトキシ基含有シリコーン中間体の主構成単位がジオルガノポリシロキサン単位であるため耐熱性が不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐熱性に優れた硬化物になりうるエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

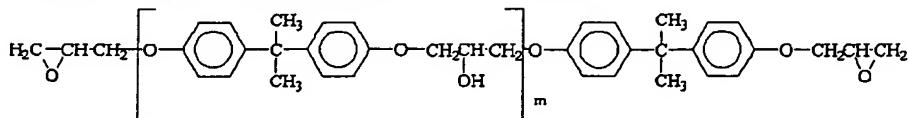
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂の水酸基の一部または全部を加水分解性アルコキシシランで変性した、特定のシラン変性エポキシ樹脂を用いることにより、前記目的に合致したエポキシ樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)および加水分解性アルコキシシラン(2)を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、ならびにエポキシ樹脂用硬化剤(B)を含有してなるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の原料である、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)は、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンまたは β -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られたものである。ビスフェノール類としてはフェノールまたは2, 6-ジハロフェノールとホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサン、ベンゾフエノン等のアルデヒド類もしくはケトン類との反応の



【0012】で表されるが、mが1以上のものを含んでいれば、mが0のものを相当量含んでいてもよい。なお、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の構造により異なり、用途に応じたものを適宜に選択して使用できる。通常、エポキシ当量が小さくなるとエポキシ樹脂中のアルコール性水酸基が少なくなり、反応後、シリカ成分との間の結合が少なくなつて、硬化したエポキシ樹脂中にシリカが旨く分散できず、シリカとエポキシ樹脂が相分離した、白濁した硬化物となる傾向があるため、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は180以上とするのが好ましい。一方、エポキシ当量が大きくなると、エポキシ樹脂の1高分子鎖中の水酸基の数が多くなり、多官能の加水分解性アルコキシシラン(2)との脱アルコール縮合反応時にゲル化しやすくなるため、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は500以下とするのが好ましい。

【0013】また、本発明におけるアルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂(A)を構成する加水分解性アルコキシシラン(2)としては、一般的にゾルーゲル法に用いられているものを使用できる。たとえば、一般式： $R^1_Si(O R^2_p)_{4-p}$ 。(式中、pは0または1の整数を示す。R¹は、炭素原子に直結した官能基を持っていてもよい低級アルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示す。R²は水素原子または低級アルキル基を示し、R²同士はそれぞれ同一でも異なっていてよい。)で表される化合物またはこれらの部分縮合物等を例示できる。上記官能基としては、例えば、ビニル基、メルカプト基、エポキシ基、グリシドキシ基等を挙げることができる。また、低級アルキル基とは、炭素数6以

他、ジヒドロキシフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものがあげられる。これらビスフェノール型エポキシ樹脂のなかでも、特に、ビスフェノール類として、ビスフェノールAを用いたビスフェノールA型エポキシ樹脂が、最も汎用され、低価格であり好ましい。

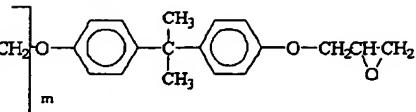
【0010】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂

(1)は、加水分解性アルコキシシラン(2)とエステル反応しうる水酸基を有するものである。当該水酸基は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)を構成する各分子が有する必要はなく、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)として、水酸基を有していればよい。たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、一般式

(b) :

【0011】

【化2】



下の直鎖または分岐鎖のアルキル基を示す。

【0014】このような加水分解性アルコキシシラン(2)の具体的としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロボキシシラン、テトライソブロボキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソブロピルトリメトキシシラン、イソブロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等

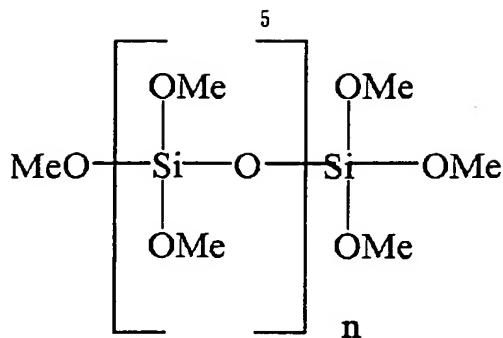
30 のトリアルコキシシラン類；またはこれらの部分縮合物等があげられる。

【0015】これらのなかでもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類またはこれらの部分縮合物等が好ましい。特に、一般式

(a) :

【0016】

【化3】



【0017】(式中、Meはメチル基を示し、nは0以上の整数であり、nの平均繰り返し単位数は1～7である)で表されるテトラメトキシシランの部分縮合物であるポリ(テトラメトキシシラン)が好ましい。また、当該ポリ(テトラメトキシシラン)の数平均分子量は260～1200程度のものが好ましい。当該ポリ(テトラメトキシシラン)は、脱メタノール反応において、メタノールとともにテトラメトキシシランが蒸発して系外に留出しないため、反応操作上好ましい。また、ポリ(テトラメトキシシラン)はテトラメトキシシランに見られるような毒性はない。一方、一般式(a)において、平均繰り返し単位数の値が7を超えると、溶解性が悪くなり、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)や有機溶剤に不溶化しやすくなるため、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)との反応性が落ちる傾向がある。

【0018】なお、加水分解性アルコキシラン(2)としては、前記例示のものを特に制限なく使用できるが、トリアルコキシラン類やこれらの重縮合物を使用する場合は、通常、加水分解性アルコキシラン(2)のうち40重量%以下の割合にて、テトラアルコキシラン類またはこれらの部分縮合物と併用するのが好ましい。

【0019】本発明のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)と、加水分解性アルコキシラン(2)との脱アルコール縮合反応により得られる。ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)と加水分解性アルコキシラン(2)の使用割合は、得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中に、アルコキシ基が実質的に残存するような割合であれば特に制限されないが、加水分解性アルコキシラン(2)のシリカ換算重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量(重量比)を、0.01～3の範囲とするのが好ましい。

【0020】ただし、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)がエポキシ当量800以上の高分子量樹脂であつて、かつ加水分解性アルコキシラン(2)のアルコキシ基の当量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量(当量比)が、1付近(化学量論的に等量付近)であると、脱アルコール反応の進行によって溶液の高粘度化やゲル化を招き易いため、この場合は脱アルコール反応の進行を調整する必要がある。すなわち、ビス

6
フェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量または加水分解性アルコキシラン(2)のアルコキシ基の当量のいずれか一方が多くなるように前記当量比を1未満または1を超えるように調整するのが好ましい。特に、前記当量比は、0.8未満または1.2以上に調整するのが好ましい。

【0021】なお、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)としてエポキシ当量400以上の高分子量のもの、また加水分解性アルコキシラン(2)として前記一般式(a)のポリ(テトラメトキシシラン)を使用原料とする場合や、上記当量比が1付近の条件を採用する場合には、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基または加水分解性アルコキシラン(2)のアルコキシ基のどちらかが完全に消失するまで、脱アルコール縮合反応を行うと、反応系中で生成物の分子量が上がりすぎ、高粘度化、ゲル化する傾向が見られる場合がある。このような場合には、脱アルコール反応を反応途中で、停止させるなどの方法により高粘度化、ゲル化を防ぐ。たとえば、高粘度化してきた時点で、反応系を還流系にして、反応系からメタノールの留去量を調整したり、反応系を冷却し反応を終了させる方法等を採用できる。

【0022】かかるシラン変性エポキシ樹脂(A)の製造は、たとえば、前記各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら脱アルコール縮合反応することにより、行なわれる。反応温度は50～130℃程度、好ましくは70～110℃であり、全反応時間は1～15時間程度である。この反応は、加水分解性アルコキシラン(2)自体の重縮合反応を防止するため、実質的に無水条件下で行うのが好ましい。

【0023】また、上記の脱アルコール縮合反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、エポキシ環を開環しないものを使用することができる。該触媒としては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジュウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化合物、アルコキシド等があげられる。これらのなかでも、特に有機錫、有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等が有効である。

【0024】また、上記反応は溶剤中でも、無溶剤でも行うこともできる。溶剤としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)および加水分解性アルコキシラン(2)を溶解し、且つこれらに対し非活性である有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの非プロトン性極性溶媒が例示できる。

【0025】こうして得られた本発明のアルコキシ基含

有シラン変性エポキシ樹脂（A）は、ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）中の水酸基がシラン変性されたエポキシ樹脂を主成分とするが、本発明のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）中には未反応のビスフェノール型エポキシ樹脂（1）や加水分解性アルコキシシラン（2）が含有されていてもよい。なお、未反応の加水分解性アルコキシシラン（2）は、加水分解、重縮合によりシリカとすることができます、加水分解、重縮合を促進するため、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）の使用にあたっては、少量の水を含有させることもできる。本発明のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）は、その分子中に加水分解性アルコキシシラン（2）に由来するアルコキシ基を有している。当該アルコキシ基の含有量は、特に限定はされないが、このアルコキシ基は溶剤の蒸発や加熱処理により、又は水分（湿気）との反応により、ゾルゲル反応や脱アルコール縮合して、相互に結合した硬化物を形成するために必要となるため、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）は通常、反応原料となる加水分解性アルコキシシラン（2）のアルコキシ基の50～95モル%、好ましくは60～95モル%を未反応のままで保持しておくのが良い。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位（シロキサン結合の高次網目構造）を有するものである。

【0026】本発明では、かかるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）と、エポキシ樹脂用硬化剤（B）を組み合わせてなるエポキシ樹脂組成物として使用する。本発明のエポキシ樹脂組成物を、各種用途へ適用するにあたっては、用途に応じて各種のエポキシ樹脂を併用することもできる。当該併用しうるエポキシ樹脂としては、本発明の構成成分として記載した前記ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸類およびエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミン類とエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。

【0027】また、エポキシ樹脂用硬化剤（B）としては、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されている、フェノール樹脂系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤等を特に制限なく使用できる。具体的には、フェノール樹脂系のものとしては、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、ポリp-ビニルフェノール等があげられ、ポリアミン系硬化剤としてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ジアンジアミ

ド、ポリアミドアミン（ポリアミド樹脂）、ケチミン化合物、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N-アミノエチルビペラジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等があげられ、ポリカルボン酸系硬化剤としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサクロルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸があげられる。上記エポキシ樹脂用硬化剤（B）は、エポキシ環と反応して開環硬化させるだけではなく、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）中のアルコキシリル部位やアルコキシ基が互いにシロキサン結合していく反応の触媒ともなる。上記のエポキシ樹脂用硬化剤（B）の中でも、ポリアミン系硬化剤が、アルコキシリル部位やアルコキシ基の硬化触媒に最も適しており、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）の硬化剤（B）として最適である。

【0028】エポキシ樹脂用硬化剤（B）の使用割合は、通常、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基1当量に対し、硬化剤中の活性水素を有する官能基が0.2～1.5当量程度となるような割合で配合して調製される。

【0029】また、前記エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進するための硬化促進剤を含有することができる。例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリプチルホスфин、メチルジフェニルホスфин、トリフェニルホスфин、ジフェニルホスфин、フェニルホスфинなどの有機ホスфин類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などをあげることができる。硬化促進剤はエポキシ樹脂の100重量部に対し、0.1～5重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0030】また、前記エポキシ樹脂組成物は、溶剤により適宜に濃度を調整できる。溶剤としては、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）の製造に用いたものと同様のものを使用できる。その他、前記エポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必

要に応じて、充填剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤等を配合してもよい。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性に優れ、しかもポイド（気泡）等を生じないエポキシ樹脂硬化物を提供することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、各例中、%は特記なし限り重量基準である。

【0033】製造例1（アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名「エポトートYD-011」、エポキシ当量475g/eq) 850gおよびジメチルホルムアミド850gを加え、90℃で溶解した。更にポリ（テトラメトキシシラン）（多摩化学（株）製、商品名「メチルシリケート51」) 419.4gと触媒としてジブチル錫ラウレート2gを加え、90℃で5時間、脱メタノール反応させて、有効成分（硬化後）が50%のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（加水分解性メトキシシラン（2）のシリカ換算重量／エポキシ樹脂（1）の重量）=0.25、（加水分解性メトキシシラン（2）のメトキシ基の当量／エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=4.6である。本樹脂溶液の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク(3.3ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85ppm付近)が約55%減少していることを確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は1191であった。

【0034】製造例2（アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

製造例1と同様の反応装置に、エポトートYD-011を800gおよびジメチルホルムアミド800gを加え、90℃で溶解した。更にメチルシリケート51を523.5gおよびジブチル錫ラウレート2gを加え、90℃で5時間、脱メタノール反応させて、有効成分（硬化後）が50%のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（加水分解性メトキシシラン（2）のシリカ換算重量／エポキシ樹脂（1）の重量）=0.33、加水分解性メトキシシラン（2）のメトキシ基の当量／エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=6.1である。本樹脂溶液の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク(3.3ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85ppm付近)が約

50%減少していることが確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は1269g/eqであった。

【0035】製造例3（アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

製造例1と同様の反応装置に、エポトートYD-011を850gおよびメチルエチルケトン850gを加え、70℃で溶解した。更にメチルシリケート51を419.4gおよびジブチル錫ラウレート2gを加え、90℃で5時間、脱メタノール反応させて、有効成分（硬化後）が50%のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（加水分解性メトキシシラン（2）のシリカ換算重量／エポキシ樹脂（1）の重量）=0.25、（加水分解性メトキシシラン（2）のメトキシ基の当量／エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=4.6である。本樹脂溶液の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク(3.3ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85ppm付近)が約60%減少していることが確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は1269であった。

【0036】製造例4（アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

製造例1と同様の反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名「YD-127」、エポキシ当量185g/eq) 950gおよびジメチルホルムアミド950gを加え、90℃で溶解した。更メチルシリケート51を304.6gおよびジブチル錫ラウレート2gを加え、90℃で6時間、脱メタノール反応させて、有効成分（硬化後）が50%のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（加水分解性メトキシシラン（2）のシリカ換算重量／エポキシ樹脂（1）の重量）=0.14、加水分解性メトキシシラン（2）のメトキシ基の当量／エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=23.7である。本製造例においては、完全に脱アルコール反応を行うため、発生するメタノールを反応系から除去しながら反応させた。本樹脂溶液の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク(3.3ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85ppm付近)が完全に消失していることを確認した。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は431であった。

【0037】製造例5（アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

製造例1と同様の反応装置に、エポトートYD-011を450gおよびメチルイソブチルケトン1000gを加え、90℃で溶解した。更にメチルシリケート51を

1207 g およびジブチル錫ラウレート 2 g を加え、90°Cで5時間、メタノールを除去しながら反応させた。50°Cまで冷却し、13.3 kPa で30分間減圧して、メタノールを完全に除去するとともにメチルイソブチルケトン 500 g を留去し、有効成分（硬化後）が 50% のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（加水分解性メトキシシラン

(2) のシリカ換算重量／エポキシ樹脂(1) の重量) = 1.41、加水分解性メトキシシラン(2) のメトキシ基の当量／エポキシ樹脂(1) の水酸基の当量) = 2.5.0 である。本樹脂溶液の¹H-NMR (CDCl₃ 溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.3 ppm 付近) が 100% 保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク (3.85 ppm 付近) が完全に消失していることが確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は 230.0 g / eq であった。

【0038】比較製造例 1

エポトート YD-011 をジメチルホルムアミドに溶解し不揮発分 50% の樹脂溶液とした。エポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は 95.0 であった。

【0039】比較製造例 2

85 g のエポトート YD-011 に、ジメチルホルムアミド 85 g およびメチルシリケート 51 を 41.9 g 加え、有効成分 50% のエポキシ樹脂—アルコキシシラン溶液を得た。得られたエポキシ樹脂—アルコキシシラン溶液のエポキシ当量は 95.0 であった。

【0040】比較製造例 3

85 g のエポトート YD-011 に、ジメチルホルムアミド 68.6 g およびメチルシリケート 51 を 41.9 g 加え、エポキシ樹脂—アルコキシシラン溶液を得た。

【0041】比較製造例 4

エポトート YD-127 をジメチルホルムアミドに溶解し不揮発分 50% の樹脂溶液とした。得られたエポキシ樹脂溶液のエポキシ当量は 37.0 であった。

【0042】実施例 1～4

製造例 1～4 で得られた各樹脂溶液に、ジアンジアミドのジメチルホルムアミド 15% 溶液を、ジアンジアミドのアミノ基の当量／樹脂溶液中のエポキシ基の当量 = 0.8 になるように加え、各エポキシ樹脂組成物を調

製した。

【0043】実施例 5

製造例 5 と比較製造例 1 で得られた樹脂溶液を重量比 1:1 で混合し、ジアンジアミドのジメチルホルムアミド 15% 溶液を、ジアンジアミドのアミノ基の当量／樹脂溶液中のエポキシ基の当量 = 0.8 になるように加え、エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0044】比較例 1、2 および 4

比較製造例 1、2 および 4 の各樹脂溶液に、ジアンジアミドのジメチルホルムアミド 15% 溶液を、ジアンジアミドのアミノ基の当量／樹脂溶液中のエポキシ基の当量 = 0.8 になるように加え、各エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0045】比較例 3

比較製造例 3 の樹脂溶液に、ジアンジアミドのジメチルホルムアミド 15% 溶液を 20.1 g (ジアンジアミドのアミノ基の当量／樹脂溶液中のエポキシ基の当量 = 0.8) と水 16.4 g を加え、室温でゾルゲル反応を 2 時間行った。なお、この反応溶液は、放置したところ、反応後 3 時間後にゲル化した。

【0046】実施例及び比較例で得られた各樹脂組成物を、フッ素樹脂コーティングされた容器 (縦×横×深さ = 10 cm × 10 cm × 1.5 cm) に注ぎ、135°C で 1 時間、175°C で 2 時間、溶剤の除去および硬化を行った。得られた硬化物の状態 (気泡、収縮の度合い、外観) を以下の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

【0047】(気泡の評価)

○ : 硬化物中に気泡がない。

△ : 硬化物中に気泡が 1～4 つ存在する。

× : 硬化物中に気泡が 5 つ以上存在する。

【0048】(収縮評価)

○ : 硬化物にクラックがない。

△ : 硬化物にクラックが存在する。

× : 硬化物に多数の割れがある。

【0049】(外観評価)

○ : 透明。

△ : 曇りがある。

× : 白化している。

【0050】

【表1】

	樹脂溶液	気泡評価	収縮評価	外観評価
実施例 1	製造例 1	○	○	○
実施例 2	製造例 2	○	○	○
実施例 3	製造例 3	○	○	○
実施例 4	製造例 4	○	○	○
実施例 5	製造例 5	○	○	○
	比較製造例 1			
比較例 1	比較製造例 1	○	○	○
比較例 2	比較製造例 2	△	△	×
比較例 3	比較製造例 3	×	×	×
比較例 4	比較製造例 4	○	○	○

【0051】表1から、各実施例のエポキシ樹脂組成物は、いずれも透明な硬化フィルム（膜厚約0.4mm）を作成することができたが、比較例3のエポキシ樹脂組成物では硬化時の発泡・収縮が激しく、実用的な硬化フィルムは得られなかった。また、比較例2のエポキシ樹脂組成物では硬化フィルムは得られたが、エポキシ樹脂とシリカの相分離によって白化しており、非常に脆いものであった。

【0052】(耐熱性)実施例2、3、4、5および比較例1、4で得られた硬化フィルムを6mm×25mmにカットし、粘弾性測定器（レオロジ社製、商品名「DVE-V4」、測定条件：振幅1μm、振動数10Hz、スロープ3°C／分）を用いて動的貯蔵弾性率を測定して、耐熱性を評価した。測定結果を図1および図2に示す。

【0053】図1から明らかなように、比較例1では、硬化フィルム（エポキシ樹脂硬化物）のガラス転移が認められるが、実施例2では、硬化フィルムのガラス転移が完全に消失しており、また実施例3においても、ガラス転移は消失傾向にあることが認められる。更に実施例5においては実施例2と全く同様の結果が得られた。このように各実施例の硬化フィルムは高温においてもガラス転移がなく耐熱性に優れたものである。

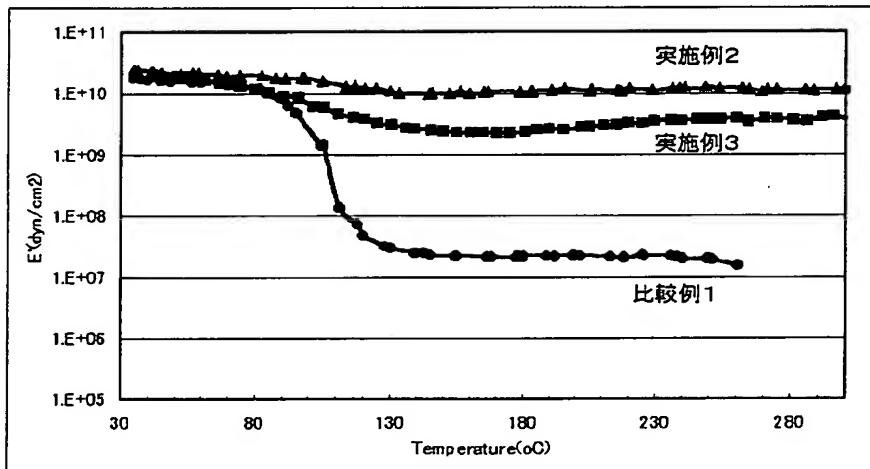
【0054】また図2から明らかなように、比較例4に比べ、実施例4は、硬化フィルムのガラス転移点（Tg）が高く、高温弹性率に優れており、耐熱性に優れたものであることが認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例2（実施例5は図示せず）、実施例3及び比較例1で得られた硬化フィルムの耐熱性の評価結果である。

【図2】 実施例4及び比較例4で得られた硬化フィルムの耐熱性の評価結果である。

【図1】



【図 2】

